



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 31 695 A 1**

⑤① Int. Cl.5:
C 22 C 38/18 ✓

②① Aktenzeichen: P 42 31 695.2
②② Anmeldetag: 22. 9. 92
②③ Offenlegungstag: 24. 3. 94

DE 42 31 695 A 1

⑦① Anmelder:

Vereinigte Schmiedewerke GmbH, 44793 Bochum,
DE

⑦④ Vertreter:

Cohausz, W., Dipl.-Ing., 40237 Düsseldorf; Knauf, R.,
Dipl.-Ing., 40472 Düsseldorf; Cohausz, H., Dipl.-Ing.,
40237 Düsseldorf; Werner, D., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;
Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schippan, R.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 40472 Düsseldorf

⑦② Erfinder:

Berns, Hans, Prof. Dr.-Ing., 4630 Bochum, DE; Lueg,
Joachim, Dr.-Ing., 4630 Bochum, DE; Menzel,
Joachim, Dr.-Ing., 4300 Essen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Werkzeugstahl

- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen korrosionsbeständigen, verschleißfesten, pulvermetallurgisch erzeugten Werkzeugstahl, bestehend aus (in Masse-%)
- max. 0,3% Kohlenstoff
 - max. 1,0% Silizium
 - max. 1,5% Mangan
 - 13 bis 20% Chrom
 - 0,5 bis 3,0% Molybdän
 - 1 bis 3,5% Stickstoff
- und Gehalten an Niob und/oder Vanadium und/oder Titan in einer gerade ausreichenden Menge zur stöchiometrischen Abbindung des über den in der Stahlmatrix maximal löslichen Anteil hinaus gehenden Stickstoffgehalts zu Nitriden, Rest Eisen einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen.

DE 42 31 695 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen korrosionsbeständigen, verschleißfesten, pulvermetallurgisch erzeugten Werkzeugstahl.

- 5 Werkzeugstähle werden zum Trennen oder Umformen oder allgemein zum Be- oder Verarbeiten von Feststoffen verwendet. Werkzeugstähle, die z. B. bei der Verarbeitung von Kunststoffen und Lebensmitteln korrosionschemischen und abrasiven Beanspruchungen ausgesetzt sind, enthalten Metallkarbide, wie Vandadiumkarbide, welche den Verschleißwiderstand erhöhen, ferner Chromgehalte im Bereich von 13 bis 26% und Molybdängehalte bis 5% zur Sicherung einer ausreichenden Korrosionsbeständigkeit. Aufgrund der mechanischen Beanspruchung von Werkzeugen müssen die dafür verwendeten Stähle neben hoher Druckfestigkeit auch eine ausreichende Zähigkeit besitzen, die durch ein homogenes und feinkörniges Werkstoffgefüge erreicht werden kann. Aus diesem Grund werden solche zähen Werkzeugstähle bevorzugt auf pulvermetallurgischem Weg, in der Regel durch heißisostatisches Pressen, aus legierten Pulvern hergestellt.

- 10 Die DE-OS 38 15 833 nennt zum Stand der Technik für solche pulvermetallurgisch hergestellten Werkzeugstähle den Stahl x 225 CrVMo 13 4 mit 2,25% C, 0,4% Si, 0,4% Mg, 13% Cr, 4,1% V, 1,1% Mo, Rest Fe sowie den Stahl CPM T 440 V mit 2,2% C, 0,5% Mg, 0,5% Si, 17,5% Cr, 5,75% Mo, Rest Fe.

- 20 Diese Stähle besitzen wegen ihres hohen Anteils an vanadiumreichen Karbiden eine ausreichende Verschleißfestigkeit. Die Korrosionsbeständigkeit dieser Stähle ist jedoch begrenzt, weil in den verschleißhemmenden Karbiden auch höhere Anteile an Chrom abgebunden sind, die der Matrix zur Bildung einer korrosionshemmenden Passivschicht nicht mehr zur Verfügung stehen. Aus diesem Grunde wird in der DE-OS 38 15 833 vorgesehen, den Chromgehalt dieser Stähle zu erhöhen. Es wird ein Stahl mit 2 bis 3,5% C, bis 1,5% Si, bis 1,5% Mn, 23 bis 27% Cr, 0,5 bis 2,5% Mo, 3 bis 6% V, Rest Fe als verschleißfest und korrosionsbeständig vorgeschlagen. Aufgrund des hohen Chromgehaltes bleibt hier über das in den Karbiden gebundene Chrom hinaus genug Chrom in der Matrix vorhanden, um eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten.

- 25 Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, einen Werkzeugstahl zu schaffen, bei dem kein teures Chrom durch Karbidbildung verlorengeht, das für die Verbesserung der Korrosionseigenschaften benötigt wird. Mit anderen Worten soll durch den Einsatz einer gleich großen Menge Chrom wie bei den erwähnten bekannten Stählen die Korrosionsbeständigkeit verbessert werden bzw. soll dieselbe Korrosionsbeständigkeit wie bei den bekannten Stählen durch eine verringerte Menge an Chrom erreichbar sein.

- 30 Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein pulvermetallurgisch erzeugter Werkzeugstahl erfindungsgemäß vorgeschlagen, der aus (in Masse-%)

max. 0,3% Kohlenstoff

max. 1,0% Silizium

- 35 max. 1,5% Mangan

13 bis 20% Chrom

0,5 bis 3,0% Molybdän

1 bis 3,5% Stickstoff

- 40 und Gehalten an Niob und/oder Vanadium und/oder Titan in einer gerade ausreichenden Menge zur stöchiometrischen Abbindung des über den in der Stahlmatrix maximal löslichen Anteil hinausgehenden Stickstoffgehalts zu Nitriden, Rest Eisen einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen besteht.

Bevorzugt wird ein Stahl folgender Zusammensetzung:

- 45 max. 0,1% Kohlenstoff

max. 1,0% Silizium

max. 1,0% Mangan

14 bis 17% Chrom

1 bis 2% Molybdän

- 50 1 bis 3,5% Stickstoff

und Gehalten an Niob und/oder Vanadium und/oder Titan in einer gerade ausreichenden Menge zur stöchiometrischen Abbindung des über den in der Stahlmatrix maximal löslichen Anteil hinausgehenden Stickstoffgehalts zu Nitriden, Rest Eisen einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen.

- 55 Mehr als 0,3% Kohlenstoff würde die unerwünschte Bildung von Chromkarbid hervorrufen. Daher sollte nicht mehr als 0,3%, vorzugsweise nicht mehr als 0,1%, Kohlenstoff im Stahl enthalten sein.

Die Elemente Silizium und Mangan sind übliche Stahlbegleiter und sollten höchstens in den angegebenen Mengen vorhanden sein.

- 60 Chrom im Bereich von 13 bis 20%, vorzugsweise 14 bis 17 %, sichert die Korrosionsbeständigkeit, wobei mindestens 13% erforderlich sind, um eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit zu erreichen. Mehr als 20% Chrom verteuern den Stahl unnötig. Dem gleichen Zweck wie Chrom dient ein Molybdänzusatz von 0,5 bis 3%, vorzugsweise 1 bis 2%. Die oberen Grenzen der Gehaltsbereiche von Chrom und Molybdän wurden festgelegt, um den Gehalt an Restaustenit einzuschränken und Deltaferrit zu vermeiden.

- 65 Die Verschleißfestigkeit des Stahls wird durch die Elemente Stickstoff in Verbindung mit Vanadium, Niob und Titan sichergestellt. Dabei genügen 1% Stickstoff, um die Verschleißfestigkeit in ausreichendem Maß zu erhalten, während bei mehr als 3,5% Stickstoff die Be- und Verarbeitbarkeit drastisch verschlechtert wird. Insbesondere wird die Warmumformbarkeit dann stark eingeschränkt, wenn mehr als 3,5% Stickstoff im Stahl enthalten sind. Die Menge an Vanadium und/oder Niob und/oder Titan wird so auf den jeweiligen Stickstoffgehalt des

Stahls abgestimmt, daß die über den Anteil an gelöstem Stickstoff hinausgehende Menge stöchiometrisch zu Vanadiumnitrid und/oder Niobnitrid und/oder Titanitrid abgebunden ist.

"Stöchiometrisch" heißt dabei, daß gerade nur soviel an den Nitridbildnern zugesetzt wird, wie zur Abbindung der über den gelösten Anteil hinausgehenden Menge an Stickstoff erforderlich ist. Ein stöchiometrischer Überschuß von Vanadium, Niob und/oder Titan würde die Härtebarkeit beeinträchtigen, während ein stöchiometrischer Unterschluß deshalb den Korrosionswiderstand beeinträchtigt, weil sich dann der freibleibende Stickstoff mit Chrom zu Chromnitrid verbinden könnte, wodurch der Grundmasse das zur Sicherung der Korrosionsbeständigkeit notwendige Chrom entzogen würde.

Die Elemente Vanadium, Niob und Titan besitzen zu Stickstoff eine größere Affinität als die übrigen den Stahl bildenden Elemente Eisen, Chrom oder Molybdän. Dadurch wird erreicht, daß sich Nitride vom Typ MN (M = Niob, Vanadium, Titan) bilden. Diese Nitride sind härter als Chromnitride und erhöhen dementsprechend den Verschleißwiderstand des Stahls gegenüber Stählen, die Chromnitrid enthalten. Entscheidend ist aber wie gesagt der Umstand, daß Chrom in der Stahlmatrix gelöst bleibt, sich also nicht mit Stickstoff zu Chromnitrid verbindet, weswegen der Korrosionswiderstand nicht beeinträchtigt wird.

Bei der Abstimmung der Gehalte an Niob, Vanadium und Titan auf den Stickstoffgehalt ist zu berücksichtigen, daß im Mittel etwa 0,6% Stickstoff im Stahl gelöst sein kann. In Abhängigkeit vom Chromgehalt kann sich dieser mittlere Gehalt aber auch ändern. Der nun über den gelösten Stickstoffanteil hinaus in einer Menge von 0,4 bis 2,9% enthaltene Stickstoffgehalt erfordert bei stöchiometrischer Abbindung dem Atomgewichtsverhältnis Atom-% M:Atom-% N entsprechende Mengen an Nitridbildnern (Vanadium, Niob, Titan).

Ist z. B. der Stickstoffgehalt 1,6%, so verbleibt abzüglich der gelösten Menge von rd. 0,6% ein Überschuß von 1% Stickstoff. Zur stöchiometrischen Abbindung dieses freien Stickstoffgehalts würde man bei Anwesenheit allein von Niob entsprechend dem Atomgewichtsverhältnis von $92,9 : 14 = 6,6\%$ Niob benötigen.

Der im Stahl gelöste Stickstoff von im Mittel 0,6% geht beim Austenitisieren in Lösung und bleibt auch nach dem Härten und einer Anlaßbehandlung bei Temperaturen unterhalb 300°C weitgehend in Lösung. Bei einem Stickstoffgehalt im bevorzugten Bereich von 1 bis 1,6%, der im unteren Teil des beanspruchten Bereichs liegt, ist die Verarbeitbarkeit, insbesondere die Warmumformbarkeit, am günstigsten. Allerdings ist der Verschleißwiderstand geringer als bei höherem Stickstoffzusatz. Wenn man einen Stickstoffgehalt im mittleren Bereich von 1,6 bis 2,5% wählt, hat man bei guter Verarbeitbarkeit auch noch einen guten Verschleißwiderstand. Wenn es auf beide Eigenschaften ankommt, liegt hier das Optimum. Wenn jedoch die gute Verarbeitbarkeit weniger, ein hoher Verschleißwiderstand aber mehr im Vordergrund steht, so wird ein Stickstoffgehalt im oberen Teil, nämlich von 2,5 bis 3,5%, empfohlen. Selbstverständlich variieren im selben Verhältnis auch die Zugabemengen an Nitridbildnern einzeln oder zu mehreren.

Besonders hoch wird der Verschleißwiderstand und die Festigkeit, wenn der Stahl nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung martensitisches Gefüge hat. Dieses Gefüge wird durch eine entsprechende Härtung erzeugt.

Die Herstellung erfolgt wegen des hohen Stickstoffgehaltes auf pulvermetallurgischem Weg. Dazu wird in üblicher Weise eine im Rahmen der beanspruchten Zusammensetzung liegende Stahllegierung ohne Stickstoff erschmolzen und zu Pulver verdüst. Anschließend wird das Pulver bei erhöhten Temperaturen in einem stickstoffhaltigen Gas aufgestickt. Danach erfolgt das Heißkompaktieren des Pulvers, z. B. durch heißisostatisches Pressen. Die so pulvermetallurgisch hergestellten Rohlinge können durch Warmumformung weiterverarbeitet werden.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Stähle werden anhand zweier in den Analysenrahmen fallender Legierungen A und B im Vergleich mit dem eingangs erwähnten, bekannten pulvermetallurgisch erzeugten Werkzeugstahl CPM T 440V (Stahl C) sowie dem schmelzmetallurgisch erzeugten, nichtrostenden martensitischen Stahl X 35 CrMo 17 (Werkstoffnummer 1.4122), Stahl D, welcher für extrem korrosiv beanspruchte Werkzeuge und Bauteile eingesetzt wird, näher erläutert.

Tabelle 1 enthält eine Analysenübersicht von zwei erfindungsgemäßen Stählen A und B sowie von zwei Vergleichsstählen C und D und deren Härtewerte nach einer Härtung 1050°C, 30 min/Ölabschreckung der Stähle A, B und D bzw. für Stahl C 1100°C, 30 min/Ölabschreckung in Verbindung mit einer Anlaßbehandlung von 150°C, 2 h/Luftabkühlung.

Tabelle 1

Legierung	chemische Zusammensetzung in Masse-%							Härte (HRC)	
	C	N	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	V	
A	0,04	1,6	0,3	0,5	15,0	1,0	6,6	-	57,3
B	0,02	2,5	0,3	0,3	15,5	1,3	-	6,2	57,0
C	2,2	-	0,5	0,5	17,5	0,5	-	5,75	57,0
D	0,38	-	0,4	0,3	16,0	1,0	-	-	54,2

Nach den in Tabelle 1 eingetragenen Härtewerten liegen die erfindungsgemäßen Stähle A und B gleich gut mit den bekannten Stählen C und D. Bei einer konstanten Grundmassenhärte der Stähle A, B und C von jeweils 57 HRC steigt der abrasive Widerstand mit zunehmendem Volumenanteil an verschleißhemmenden Hartphasen. Der Verschleißwiderstand kann nach dem in VDI Fortschritt-Berichte "Stickstoff legierte Werkzeugstähle" Reihe 5, Nr. 188 (1990) S. 129 beschriebenen Stift-Scheibe-Versuch ermittelt werden. Die Ergebnisse solcher Versuche sind in Fig. 1 dargestellt. Aus Fig. 1 geht hervor, daß der erfindungsgemäße Stahl B aufgrund seiner hohen Menge an Metallnitrid das beste Verschleißverhalten zeigt. Aber auch bei geringerer Metallnitridmenge, wie sie der erfindungsgemäße Stahl A enthält, ist das Verschleißverhalten noch ebenso gut wie das des Vergleichsstahls C. Dieser erlangt seinen hohen Verschleißwiderstand aber durch den hohen Kohlenstoffgehalt, der wie oben erwähnt jedoch einen entsprechenden Anteil an Chrom zur Chromcarbidbildung bindet, wodurch eine Verschlechterung des Korrosionsverhaltens eintritt.

Dies kann durch Korrosionsvergleichsteste dokumentiert werden, deren Ergebnisse in Fig. 2 dargestellt sind. Fig. 2 zeigt zur Kennzeichnung des Korrosionswiderstandes Stromdichte-Potentialkurven der Stähle A bis D in verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt. Zur Aufnahme solcher Kurven schaltet man die Stahlprobe als Elektrode unter Zuhilfenahme einer Hilfelektrode in den zu untersuchenden Elektrolyten innerhalb eines Stromkreises und mißt die sich zwischen- Stahlprobe und einer Kalomelelektrode bei einer Stromdichte i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) einstellende Spannung (Potential U in mV). Die sich dabei einstellende Potentialbereiche sind ein Maß für die Passivität des Stahls im Elektrolyten. Ein Stahl ist umso "passiver", oder mit anderen Worten, umso korrosionsbeständiger in einem korrosiven Medium, je weiter der sogenannte Passivierungsbereich und je niedriger für diesen Bereich die entsprechende Passivstromdichte i ist (siehe auch DE-Fachbuch "Handbuch der Sonderstahlkunde", Band 1, S. 745—759, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf (1956)). Im vorliegenden Fall wiesen die Stromdichte-Potentialkurven aus, daß die erfindungsgemäßen stickstofflegierten Stähle A und B abgesenkte Passivstromdichten gegenüber denen der bekannten Stähle C und D aufweisen. Das läßt eine bessere Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Stähle A und B gegenüber den Stählen C und D erkennen.

Patentansprüche

1. Korrosionsbeständiger, verschleißfester, pulvermetallurgisch erzeugter Werkzeugstahl, bestehend aus (in Masse-%)

max. 0,3% Kohlenstoff
max. 1,0% Silizium
max. 1,5 % Mangan
13 bis 20% Chrom
0,5 bis 3,0% Molybdän
1 bis 3,5% Stickstoff

und Gehalten an Niob und/oder Vanadium und/oder Titan in einer gerade ausreichenden Menge zur stöchiometrischen Abbindung des über den in der Stahlmatrix maximal löslichen Anteil hinausgehenden Stickstoffgehalts zu Nitriden, Rest Eisen einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen.

2. Stahl nach Anspruch 1, bestehend aus (in Masse-%)

max. 0,1% Kohlenstoff
max. 1,0% Silizium
max. 1,0% Mangan
14 bis 17% Chrom
1 bis 2 % Molybdän
1 bis 3,5 % Stickstoff

und Gehalten an Niob und/oder Vanadium und/oder Titan in einer gerade ausreichenden Menge zur stöchiometrischen Abbindung des über den in der Stahlmatrix maximal löslichen Anteil hinausgehenden Stickstoffgehalts zu Nitriden, Rest Eisen einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen.

3. Stahl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt 1,0 bis 1,6% beträgt.

4. Stahl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt 1,6 bis 2,5% beträgt.

5. Stahl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt 2,5 bis 3,5% beträgt.

6. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er martensitisches Gefüge aufweist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

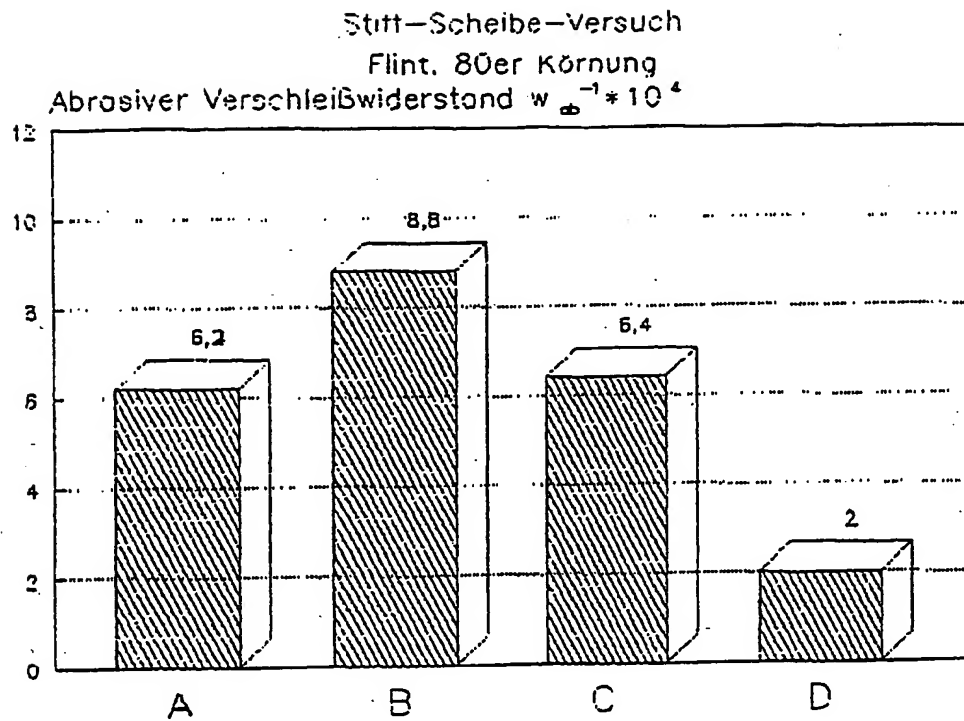


Fig. 1

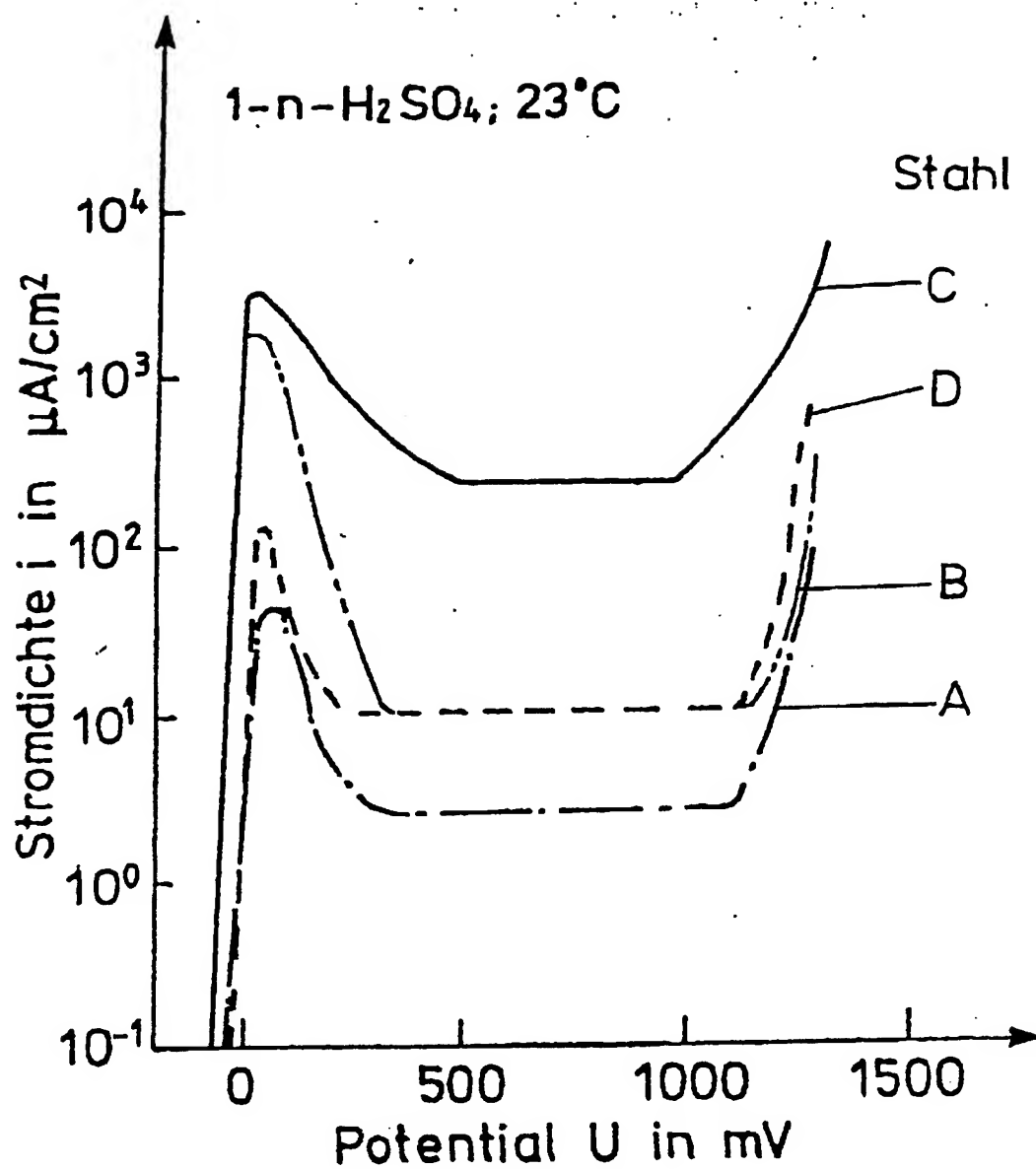


Fig. 2